

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Int. Cl.:

C 08 g, 31/02

C 08 g, 31/34

Deutsche Kl.:

39 b5, 31/02

39 b5, 31/34

10

11

21

22

44

# Auslegeschrift

# 1 295 834

Aktenzeichen:

P 12 95 834.8-44 (D 34368)

Anmeldetag:

28. September 1960

Auslegetag:

22. Mai 1969

Ausstellungspriorität: —

30

32

33

31

Unionspriorität

Datum:

28. September 1959

Land:

V. St. v. Amerika

Aktenzeichen:

842586

54

Bezeichnung:

Verfahren zum Herstellen von höhermolekularen Organosiloxanen

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Dow Corning AG, Basel (Schweiz)

Vertreter:

Drissl, L. F., Rechtsanwalt, 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Bruner, Leonard B., Madison, Wis. (V. St. A.)

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
FR-PS 962 993

Es ist bekannt, mit Hilfe von alkalischen oder sauren Katalysatoren Organopolysiloxane zu kondensieren. Dabei erfolgt jedoch stets eine unerwünschte Umlagerung von Siloxanbindungen, so daß Gleichgewichtsgemische von verschiedenen cyclischen und linearen Organopolysiloxanen mit statischer Verteilung der Einheiten und einem Spektrum der Molekulargewichtsverteilung erhalten werden.

Die linearen Organopolysiloxane sind zwar ohne Rücksicht auf Schwankungen in der Verteilung von Einheiten und Molekulargewichten härtbar. Dagegen wirken die cyclischen Organopolysiloxane nur als Verdünnungsmittel und werden bei durchschnittlichen Härtingsbedingungen häufig nicht polymerisiert.

Außerdem führt der Versuch, mit Hilfe der oben genannten alkalischen und sauren Katalysatoren Mischpolymere herzustellen, günstigstenfalls zu einer statistischen Verteilung der verschiedenen vorgelegten Organosiloxaneinheiten. Ist zudem eine Organosiloxaneinheit beträchtlich reaktionsfähiger als andere, so entsteht häufig überhaupt kein Mischpolymerisat.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden dagegen Organosilanole und Hydroxylgruppen enthaltende Organosiloxane ohne Bildung von cyclischen Verbindungen und ohne unerwünschte Umlagerung von Siloxanbindungen in höhermolekulare Organosiloxane umgewandelt. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht somit die Gewinnung von Mischpolymeren mit vorbestimmter Verteilung der Einheiten.

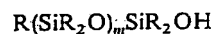
Dagegen ist bisher noch kein Vernetzungsverfahren, auch kein solches, bei dem Organopolysiloxane mit Triacyloxysiloxanen unter Bildung von Festkörpern vernetzt werden, bekanntgeworden, das die Gewinnung von Mischpolymeren mit vorbestimmter Verteilung der Einheiten ermöglicht. Ferner ist bisher kein Verfahren bekanntgeworden, das es ermöglicht, aus mit Triacyloxysilanen gehärteten Organopolysiloxanen, die 1 bis 1,7 organische Reste am Siliciumatom tragen, Elastomere herzustellen. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht dagegen z. B. zu Elastomeren härtbare Organopolysiloxane herzustellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Herstellen von höhermolekularen Organosiloxanen aus Organosilanolen und OH-Gruppen enthaltenden Organosiloxanen durch Umsetzung mit Organosiliciumverbindungen, die Acyloxygruppen enthalten, ist dadurch gekennzeichnet, daß man Organosilanole oder Organosiloxane (1) verwendet, die mindestens 1 und durchschnittlich 1 bis 2,05 siliciumgebundene Hydroxylgruppen je Molekül tragen, und als Acyloxygruppen tragende Organosiliciumverbindungen (2) solche verwendet, die mindestens 2 und durchschnittlich 2 bis 2,05 gesättigte aliphatische Monoacylreste mit weniger als 4 C-Atomen je Molekül tragen, wobei die Organosiliciumverbindungen (1) und (2) jeweils im wesentlichen aus Si-Atomen bestehen, an denen mindestens zwei durch Si — C-Bindungen gebundene, gegebenenfalls halogenierte einwertige Kohlenwasserstoffreste oder Cyanalkylreste gebunden sind, während die restlichen Valenzen des Siliciums in diesen Verbindungen durch siliciumgebundene Sauerstoffatome abgesättigt sind.

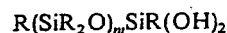
Der im Zusammenhang mit der Beschreibung der Organosiliciumverbindungen gebrauchte Ausdruck »im wesentlichen« soll das mögliche Vorhandensein einiger monoorganosubstituierter Si-Atome sowohl in (1) als auch in (2) und damit ein Vorhandensein

verzweigt-kettiger Polymerer in solchen Mengen, daß weder die durchschnittliche Anzahl an Si-gebundenen Hydroxylresten in (1) noch die durchschnittliche Anzahl von Si-gebundenen Acyloxyresten in (2) größer als 2,05 ist, andeuten. Die erhaltenen Polymeren weisen durchschnittlich 1,95 bis 2,7 organische Reste je Si-Atom auf.

Organosiliciumverbindungen (1) sind hauptsächlich Triorganosilanole der Formel  $R_3SiOH$  und Silanole und Siloxane der Formeln



und

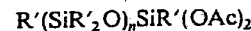


(m = ganze Zahl).

Zu den Organosiliciumverbindungen (2) gehören hauptsächlich Acyloxysilan sowie Siloxane der Formeln



und



(n = ganze Zahl, Ac = gesättigter aliphatischer Monoacylrest mit weniger als 4 C-Atomen, R und R' = einwertige, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste und/oder Cyanalkylreste).

Die Organosiliciumverbindungen (1) und (2) können ebensogut dünnflüssige Stoffe wie nicht fließende hochviskose Polymere sein, d. h., m und n können jeweils einen Wert von 1 bis 10000 oder darüber haben. Vorzugsweise beträgt der Wert von m und n jeweils weniger als 1500; dadurch wird die Handhabung und die Umsetzung erleichtert. Diese Begrenzung ist aber nicht entscheidend. Zur erfindungsgemäßen Verwendung geeignet sind auch Gemische aus Verbindungen (1) und (2), die Molekülarten mit verschiedenen Werten für m bzw. n enthalten.

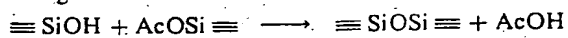
In jedem Molekül von (2) können verschiedenartige Acylreste Ac vorliegen. Die Acylreste können Formyl-, Acetyl- oder Propionylreste sein.

Ebenso können in den Verbindungen (1) und (2) mehrere verschiedene Reste R und R' vorhanden sein. (1) und (2) können jeweils Monomere, Homopolymere oder Mischpolymere oder Gemische aus diesen Monomeren und Polymeren mit gleichen oder unterschiedlichen Werten für m bzw. n sein. Die organischen Reste R und R' können beliebige einwertige Kohlenwasserstoffreste, beispielsweise Alkylreste, wie Methyl, Äthyl, Butyl, tert. Butyl, Octadecyl und Myrcyl, Alkenylreste, wie Vinyl, Allyl oder Hexenyl, cycloaliphatische Reste, wie Cyclohexyl, Cyclopentyl, Cyclohexenyl und Cyclobutyl, Alkarylreste, wie Benzyl oder  $\beta$ -Phenyläthyl, und aromatische Kohlenwasserstoffreste, wie Phenyl, Toly, Xyl, Naphthyl, Xenyl und Phenanthryl, sowie beliebige halogenierte einwertige Kohlenwasserstoffreste, wie Chlormethyl, Pentafluorbutyl, Trifluorvinyl, Chlorphenyl, Bromphenyl,  $\alpha, \alpha, \alpha$ -Trifluortolyl, Bromxenyl, Chlortrifluorcyclobutyl, Chlorcyclohexyl und Jodphenyl sein.

Außerdem können R und/oder R' beliebige Cyanalkylreste, wie  $\beta$ -Cyanäthyl,  $\gamma$ -Cyanpropyl,  $m$ -Cyanbutyl,  $\beta$ -Cyanpropyl,  $\gamma$ -Cyanbutyl und  $m$ -Cyanoctadecyl sein. Gegebenenfalls vorhandene Cyanalkylreste sind in den erfindungsgemäß hergestellten Pro-

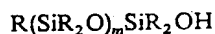
dukten vorzugsweise an mindestens 1 Molprozent der Si-Atome gebunden.

Die Umsetzung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verläuft wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



Die Umsetzung wird unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt, damit keine Hydrolyse der Acyloxygruppen erfolgt. Die Umsetzung kann in für die Reaktionsteilnehmer gemeinsamen Lösungsmitteln, wie Toluol, Xylol oder Methylisobutylketon, vorgenommen werden.

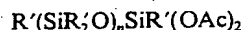
Wird ein Triorganosilanol  $\text{R}_3\text{SiOH}$  oder ein eine Hydroxylgruppe enthaltendes Siloxan



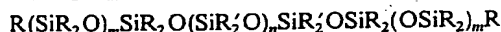
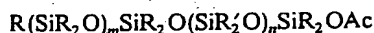
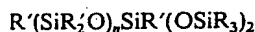
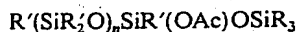
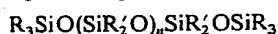
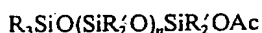
mit einem Diacyloxysilan oder einem zwei Si-gebundene Acyloxygruppen enthaltenden Siloxan, wie



oder



umgesetzt, so erhält man durch endblockierte Produkte, wie



und



Wird ein Silandiol oder ein Siloxandiol



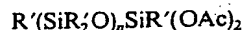
oder



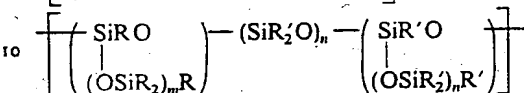
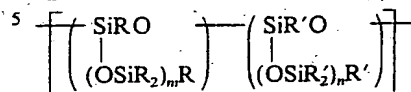
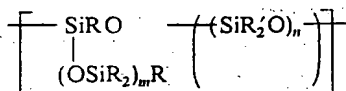
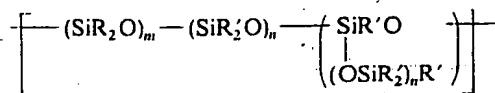
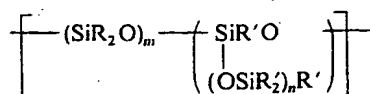
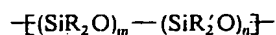
mit dem oben angegebenen Acyloxygruppen enthaltenden Stoff umgesetzt, etwa



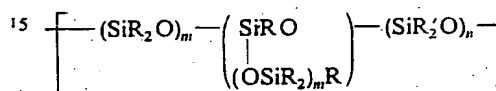
oder



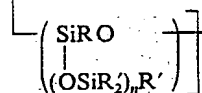
so erfolgt die Polykondensation ohne Umlagerung, und es entstehen Polymere mit sich wiederholenden Blockeinheiten, wie:



und



20



25

Ist das Molverhältnis der hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen (1) zur acylgruppenhaltigen Verbindung (2) größer als 1, so weisen die entstehenden Polymeren im allgemeinen endständige Hydroxylgruppen auf.

30

Ist das Molverhältnis von (1) zu (2) kleiner als 1, so sind die entstehenden Polymeren im allgemeinen mit Acyloxygruppen endblockiert.

35

Dieses Molverhältnis kann von 2:1 bis 1:2 schwanken. Je mehr das Molverhältnis sich 1 nähert, desto größer ist die Möglichkeit, daß Polymere von hohem Molekulargewicht entstehen, denn dann kann nicht der Fall eintreten, daß alle Moleküle entweder mit Hydroxylgruppen oder mit Acyloxygruppen endblockiert sind, wodurch eine weitere Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgeschlossen wäre.

40

Ist die Summe aus  $m$  und  $n$  im Durchschnitt größer als 6, insbesondere größer als 10, ist die Möglichkeit einer Bildung von cyclischen Polymeren äußerst gering. Sind Silanole bzw. Acyloxysilane oder Siloxane mit 1 bis 5 Einheiten die Ausgangsstoffe, so läßt sich die Entstehung cyclischer Produkte durch stufenweise Polykondensation umgehen.

45

Man kann etwa  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  mit  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OAc})_2$  in Molverhältnissen von 2:1 und 1:2 umsetzen, wobei getrennt beispielsweise



bzw.



entstehen. Diese können dann weiter umgesetzt werden, wobei die Wahrscheinlichkeit, daß cyclische Polymere gebildet werden, stark verringert ist.

60

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich in befriedigender Weise durch bloßes Mischen der Reaktionsteilnehmer durchführen. Je größer aber die Moleküle der Stoffe (1) und (2) und die Moleküle des polymeren Produktes sind, desto langsamer verläuft die Umsetzung. Durch Erhitzen auf Temperaturen bis zu 200° kann die Umsetzung beschleunigt werden.

65

Es wurde weiterhin gefunden, daß die Umsetzung von (1) und (2) durch eine beliebige nichtionische

Stickstoffbase mit einer Dissoziationskonstante von mindestens  $10^{-10}$  katalysiert werden kann.

Zu den nichtionischen Stickstoffbasen gehören Ammoniak, primäre, sekundäre und tertiäre Amine, nicht jedoch quaternäre Ammonium- und Alkali-metallverbindungen.

Beispiele von erfindungsgemäß wirksamen Aminen sind: sek. Butylamin, Diäthylbenzylamin, Diäthylamin, Diisoamylamin, Diisobutylamin, Dimethylamin, Dimethylaminomethylphenol und Dimethylbenzylamin.

Ammoniak kann als Katalysator verwendet werden, und zwar entweder, indem man das Gemisch von Organosiliciumverbindungen einem Ammoniakstrom in einem geschlossenen Gefäß aussetzt oder indem man den Ammoniak in situ, beispielsweise durch Zersetzung einer Verbindung, wie Ammoniumkarbonat, in Gegenwart der Organosiliciumverbindungen (1) und (2) herstellt.

Die Carbonsäuresalze der obengenannten Basen sind ebenfalls als Katalysatoren bei dem erfindungsgemäßen Verfahren anwendbar, wenngleich sie nicht so wirksam sind wie die Basen selbst.

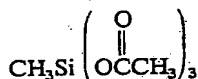
Wird der Katalysator im Überschuß angewandt, so wirkt er meist lediglich als Lösungsmittel. Um überhaupt wirksam zu sein, muß der Katalysator in einer Menge von mindestens 0,1 Gewichtsprozent, berechnet auf das Gesamtgewicht von (1) und (2), vorhanden sein.

Es ist zweckmäßig, aber nicht unbedingt erforderlich, daß das als Katalysator vorhandene Amin bzw. Aminsalt in einer Menge vorliegt, die ausreicht, um ein Verhältnis von einem basischen Stickstoffatom je Acyloxyrest in (2) zu ergeben; dadurch wird eine schnelle Reaktion gewährleistet.

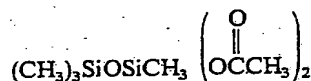
Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Viskositätswerte wurden bei 25° ermittelt.

#### Beispiel 1

Durch tropfenweises Zugeben von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  zu einem Gemisch von



Pyridin und Toluol wird nach Vakuumdestillation bei 52°, bei 4 bis 5 mm Hg die Verbindung



erhalten. Äquimolare Mengen dieses Stoffes und eines endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Dimethylpolysiloxans ( $m$  durchschnittlich 78,4) von 129 cSt werden gemischt und 24 Stunden auf 110° erhitzt, wodurch ein Produkt mit der Viskosität 4400 cSt erhalten wird.

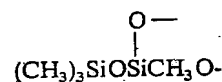
#### Beispiel 2

Äquimolare Mengen von



und einem endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Dimethylpolysiloxan ( $m \approx 288$ ) von 1920 cSt werden unter Rühren mit 0,5 Gewichtsprozent

n-Hexylamin-2-äthylhexoat gemischt. Nach 18 Stunden bei 37° hat sich die Viskosität auf 23500 cSt erhöht. Das Reaktionsprodukt besteht größtenteils aus einem Polymeren von

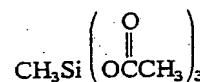


und  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ -Einheiten.

#### Beispiel 3



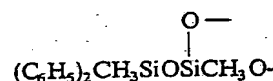
wird hergestellt, indem man  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{SiOH}$  tropfenweise zu



zugibt und das Produkt im Vakuum bei 173° und einem absoluten Druck von 2 mm Hg destilliert. 2,58 g



0,3 g n-Hexylamin-2-äthylhexoat und 51,0 g eines endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Dimethylpolysiloxans ( $m \approx 100$ ) von 192 cSt werden miteinander vermischt und in einer verschlossenen Flasche bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach 24½ Stunden hat die Viskosität 1680 cSt erreicht. Es liegt ein Mischpolymeres aus



und  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ -Einheiten vor.

#### Beispiel 4

1,63 g Diphenyldiacetoxysilan werden tropfenweise einem Gemisch von 144 g eines endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Dimethylpolysiloxans ( $m \approx 358$ ) von 3460 cSt und etwa 0,25 g Di-n-hexylamin zugegeben. Nach 17 Stunden bei Raumtemperatur liegt ein Mischpolymeres aus  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$ - und  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ -Einheiten mit einer Viskosität von 56000 cSt vor.

#### Beispiel 5

142 g eines endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Dimethylpolysiloxans ( $m \approx 520$ ) von 9740 cSt, 3 g Di-n-hexylamin und 0,443 g Dimethyldiacetoxysilan werden bei 25° miteinander vermischt. Nach 20 Stunden bei Raumtemperatur hat das von cyclischen Einheiten freie Polysiloxan eine Viskosität von 173 000 cSt. Die Viskosität bleibt 50 Stunden lang konstant.

#### Beispiel 6

138 g eines endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Dimethylpolysiloxans von 9740 cSt, 2,8 g Di-n-hexylamin und 1,3 g 3,3,3-Trifluorpropylmethyl-

diacetoxy-silan werden bei 25° miteinander vermischt. Nach einer Stunde beträgt die Viskosität 2400000 cSt; nach 18 Stunden liegt die Viskosität im Bereich von 1000000 cSt. Das Reaktionsprodukt stellt ein Mischpolymere aus  $F_3CCH_2CH_2SiCH_3O-$  und  $Si(CH_3)_2O-$  Einheiten dar.

#### Beispiel 7

140 g eines endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Dimethylpolysiloxans von 9740 cSt, 2,8 g Di-n-hexylamin und 0,88 g



werden bei 25° miteinander vermischt. Nach 1 1/2 Stunden hat sich die Viskosität auf 144000 cSt erhöht, und es liegt ein Mischpolymere aus

$ClCH_2CH_2CH_2SiCH_3O-$  und  $Si(CH_3)_2O-$  Einheiten vor.

#### Beispiel 8

133,7 g eines endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Dimethylpolysiloxans von 9740 cSt, 2,7 g Di-n-hexylamin und 1,58 g eines mit Acetoxygruppen endblockierten Dimethylpolysiloxans, das im Durchschnitt 4,68 Si-Atome je Molekül enthält, werden miteinander vermischt. Nach 1 1/2 Stunden bei 25° hat sich die Viskosität auf 144000 cSt erhöht, und es liegt ein von cyclischen Einheiten freies hochpolymere Dimethylpolysiloxan vor.

#### Beispiel 9

Durch ein Gemisch von 135 g eines endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Dimethylpolysiloxans von 9740 cSt und 0,42 g Dimethyldiacetoxy-silan wird einige Minuten lang Ammoniakgas hindurchgeblasen. Sodann wird das Reaktionsgefäß geschlossen und bei 25° gehalten. Nach 90 Stunden hat sich die Viskosität auf 48 400 cSt erhöht.

#### Beispiel 10

20 g eines endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Dimethylpolysiloxans ( $m \approx 44$ ) von 21 cSt werden mit 4,36 g Phenylmethyldiacetoxy-silan gemischt und etwa 16 Stunden auf 150° erhitzt, wobei man eine Flüssigkeit mit einer Viskosität von 2000 cSt erhält. Diese Flüssigkeit, die aus Mischpolymeren mit  $C_6H_5CH_2SiO-$  und  $(CH_3)_2SiO-$  Einheiten besteht, nimmt infolge Polymerisation weiter in ihrer Viskosität zu, bis nach 4tägigem Stehen an der Luft bei Raumtemperatur 8000 cSt erreicht sind.

#### Beispiel 11

Proben von jeweils 10 g eines endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Dimethylpolysiloxans von 51 cSt werden mit den folgenden Mengen Phenylmethyldiacetoxy-silan gemischt und 20 Stunden auf 150° erhitzt, wobei das Gemisch der Atmosphäre ausgesetzt ist. Die erhaltenen, aus  $C_6H_5CH_2SiO-$  und  $(CH_3)_2SiO-$  Einheiten bestehenden Mischpolymeren haben die unten angegebenen Viskositäts-werte.

Tabelle I

$C_6H_5CH_2Si \left( \begin{array}{c} O \\    \\ OCCH_3 \end{array} \right)_2$ in g	Viskosität in cSt
2,1	1 720
2,0	10 200
1,9	10 500
1,8	46 200

#### Beispiel 12

0,9 g Pyridin werden zu Gemischen, wie sie gemäß Beispiel 11 verwendet werden, zugefügt und jeweils 20 Stunden bei Raumtemperatur luftdicht verschlossen stehengelassen. Die erhaltenen, aus  $C_6H_5CH_2SiO-$  und  $(CH_3)_2SiO-$  Einheiten bestehenden Mischpolymeren haben folgende Viskositäts-werte:

Tabelle II

$C_6H_5CH_2Si \left( \begin{array}{c} O \\    \\ OCCH_3 \end{array} \right)_2$ in g	Viskosität in cSt
2,1	1060
2,0	1600
1,9	685
1,8	420

#### Beispiel 13

Ein Gemisch aus 100 g eines endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Dimethylpolysiloxans ( $m \approx 40$ ) von 46,1 cSt, 21,1 g Phenylmethyldiacetoxy-silan und 11,0 g Pyridin wird 42 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen, sodann in Diäthyläther gelöst, mehrere Male mit Wasser gewaschen und schließlich destilliert, wobei man 108,3 g eines aus  $C_6H_5CH_2SiO-$  und  $(CH_3)_2SiO-$  Einheiten bestehenden Mischpolymers erhält.

#### Beispiel 14

Ein Gemisch aus 16,6 g  $HO[Si(CH_3)_2O]_2H$ , 23,8 g Phenylmethyldiacetoxy-silan und 10 g Pyridin wird bei Raumtemperatur 72 Stunden stehengelassen. Das Reaktionsprodukt wird in Äther gelöst, mit Wasser gewaschen und destilliert, wobei man ein Mischpolymere aus  $C_6H_5CH_2SiO-$  und

$O_{1/2}Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2O_{1/2}$ -Einheiten mit einer Viskosität von 12 700 cSt erhält.

#### Beispiel 15

Durch Zugabe von 0,2 g Vinylmethyldiacetoxy-silan während einer halben Stunde zu einem Gemisch von 5 g eines mit Hydroxylgruppen endblockierten Dimethylpolysiloxans von 5000 cSt ( $m \approx 412$ ) und 0,2 g Tetramethylguanidin erhält man ein Mischpolymere aus  $CH_2=CHCH_2SiO-$  und  $(CH_3)_2SiO-$  Einheiten mit einer Viskosität von etwa 500 000 cSt. Das weiße, unlösliche Tetramethylguanidinacetat wird

durch etwa 16stündiges Erhitzen des Produktes auf 150° entfernt.

#### Beispiel 16

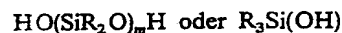
Ein Gemisch aus 100 Teilen eines endständige 5  
Hydroxylgruppen aufweisenden Dimethylpolysiloxans  
von 3490 cSt ( $m \approx 359$ ), 2 Teilen Di-n-hexylamin  
und 0,5 bis 1 Teil Vinylmethyldiacetoxysilan ergibt  
nach 2 bis 2½ Stunden langem Stehen bei Raum-  
temperatur ein hochviskoses Mischpolymere 10  
aus  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SiO-}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO-}$  Einheiten mit  
einer ungefähren Plastizität nach Williams von  
0,050 bis 0,060.

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen von höhermole- 15  
kularen Organosiloxanen aus Organosilanolen  
und OH-Gruppen enthaltenden Organosiloxanen  
durch Umsetzung mit Organosiliciumverbind- 20  
ungen, die Acyloxygruppen enthalten, da-  
durch gekennzeichnet, daß man Orga-  
nosilanole oder Organosiloxane (1) verwendet,  
die mindestens 1 und durchschnittlich 1 bis 2,05  
siliciumgebundene Hydroxylgruppen je Molekül 25  
tragen, und als Acyloxygruppen tragende Organo-  
siliciumverbindungen (2) solche verwendet, die  
mindestens zwei und durchschnittlich 2 bis 2,05  
gesättigte aliphatische Monoacylreste mit weniger 30  
als 4 C-Atomen je Molekül tragen, wobei die  
Organosiliciumverbindungen (1) und (2) jeweils

im wesentlichen aus Si-Atomen bestehen, an  
denen mindestens zwei durch Si—C-Bindungen  
gebundene, gegebenenfalls halogenierte einwertige  
Kohlenwasserstoffreste oder Cyanalkylreste ge-  
bunden sind, während die restlichen Valenzen  
des Siliciums in diesen Verbindungen durch silici-  
umgebundene Sauerstoffatome abgesättigt sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß man unter Ausschluß von  
Feuchtigkeit 2 bis 1 Mol der Organosiliciumver-  
bindung (1) pro 1 bis 2 Mol der Organosilicium-  
verbindung (2) und als Organosiliciumverbin-  
dung (1) eine Verbindung der allgemeinen Formel



bzw. Gemische dieser Verbindungen verwendet  
und als Organosiliciumverbindung (2) eine solche  
der Formel



verwendet (R und R' = einwertige, gegebenenfalls  
halogenierte Kohlenwasserstoffreste oder Cyan-  
alkylreste, m und n = ganze Zahlen, Ac = ge-  
sättigter Monoacylrest mit weniger als 4 C-Atomen).

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegen-  
wart einer nichtionischen Stickstoffbase mit einer  
Dissoziationskonstante von mindestens  $10^{-10}$  oder  
eines Carbonsäuresalzes einer solchen Base als  
Katalysator vornimmt.